DIALOG(R!File,350:De ent World Pat. (c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001392191 WPI Acc No: 75-41885W/25

XRAM Acc No: C75-W41885

Mono and polyisocyanates prepn. - by nucleophilic substitution of org. halides with a cyanate

7/1: -4502

Index Terms: CYANATE HALIDE ISOCYANATE MONO NUCLEOPHILE ORGANIC POLY

PREPARATION SUBSTITUTE

Patent Assignee: (SEIS) SEISAN KAIHATSU KAGAKU

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number Kind Date Week

JP 50036424 A 750405 7525 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 7389090 (730808)

Abstract (Basic): Mono and polyisocyanate are prepd. by neucleophilic substn. of org. halides having CH2X or CHX (X = halogen) with MCNO (M = metal) in the presence of a N cpd. in which no H is attached to the N, and a hydroxy cpd. in which OH is attached to C having no. H. In an example to a stirred mixt. of HCONMe2, pyridine, PhOH, KCNO, and NaCNO (900, 79, 94, 81 and 65 resp) was fed 190g MeBr at 100 degrees in 3 hrs. to give 85% MeNCO. With MeCl or MeCl or MeI in place of MeBr, the yield was 82 or 75% With N-methylpyroolidone in place of HCONMe2, 90% MeNCO was obtained. Without PhOH, iMe3 isocyanurate was obtd. instead of MeNCO. Among 27 mole MeNCO similarly prepd. were allyl, dodecyl, sec-Bu, cyclohexyl isocyanates. Cyclopentyl, benzyl, neopentyl, EtOCH2CH2-NCO, Et and Bu isocyanates were prepd. Diisocyanates OCNANCO were also prepd. (where A is (CH2)3-6, (CH2)20(CH2)2, (CH2)20(CH2)20(CH2)2, (CH2)2CO(CH2)2, C18H36H2CC6H3(OH)CH2, bis(isocyanatomethyl)naphthalene, CH2CH:CHCH2, CH2C:CCH2, durylene, CH2, C6H4(CH2)2). A polyisocyanate is prepd. C8H15(NCO)3.

File Segment: CPI



19 日本国特許庁

公開特許公報

50 - 36424 ①特開昭

43公開日 昭50. (1975)

48-89090 21)特願昭

昭48 (1973) 8. 8 23出願日

未請求 審査請求

(全9頁)

庁内整理番号 6227 43

52日本分類 13 B8

3 Int. C12. C07C118/00

27

超光48年2月9日

当样行频管

した時の名が

X

か 付*りか* イソシアン欧エステルの製造法

- 別、 者 20000 アベノテベ プロ プロノ 大阪七円高町仏画第5 丁目 1 〇 6 - 2 o 5 ま 汚(さり名)

1. 福哲出版人

京岛市在京区下縣森本町區

生產需提供全面先而 (111) 廿間は人

Œ

五季 ①

庭助の名称

ノ ソシアン領エステルの整菌法

/ 对字 # 2000年 日

軍よる子に水準準子が終合していない第四のアミノ **生さ有化合物と水浒派の社合しているけ場除子に水陽除** 子が貼合していない保道のた誠康含有化合物の存在下れ おいてハロケノメチレン旨またはハログノメチャ基を含 ひり扱いログン化合物とシアン解ねとを反応させること 至り娘とするイソシアン既エステルの数は茂。

1. 紀証の詳細なる説明

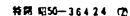
本名明は、イソシアン領エステルの新規なる知位族 だ脚するもので、本始明の目的とするところは、ポリク レタン、ポリ灰名、カルバミン酸エステル、宣換尿為、 はた化合を むる 医科として、合成系分子工藥、有機化学 工英、多須工英、休季品工業その他の産業において用産 ご思 いイソシアン師エステルを容易化良つ特務的に作業 せんとするものである。

本兵取者らは、永年代わたりイソシブン献エステル の司架を行つてきたのであり、とく化有物ハロゲン化 **注いとシアンはなどを係むとする上北化合例の知合议** 注: 本行制をもによってもめて宇宙ならびに工業界に いとされたものである。正ち、4元ロもらの方をを基 本とする元分的な実法があるを残されて心のるが、い ずれも本えらばらのそぎなくしては伴むし得ないもの なかりてもる。本元明春の四本内は方法は4公正 35-4546 9、初公别 35-12096 为、特公配 30-3985 冬。 ラムベッの-4512 か、光公知 57-5159 り、特公閣 58-1988 字 5 に切ぶされて云り、この後もこの彼は的力 だとをなれたしている。

本を切れられ、上記の技術は善称に加えて更に強力 左司完を必要させたボダ、今般表に請目すべきイソシ アン酸エステルの新製造法を充納し、本発明者の研究 の歴史に語上花を添えるおに成功したのできる。

すなわち、本允明者らは軍業原子化水寮原子が結合 していない構造のアミノ基会有化合制と水鉄基の結合





している資素原子に水素原子が総合していない製造の 水酸豪含有化合物の存在下においてハロゲノメチレン 基またはハロゲノメチル茶を含む有機ハロゲン化合物 とシアン酸塩とを反応させるときには、年めて容易に 目的とするイソシアン領エステルを製造できることを 発明したのである。

 ナルフミン、ジメチルプロピルアミン、ジエチルプロ ピルフミン、メチルリプロピルアミン、エテルリプロ ピルフミン、リメチルブチルアミン、メチルリプチル フミン、シメチルペンジルアミン、ジエチルペンジル フミン、 Rーメチルジシクロヘキシルアミン、 N. R. -ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルアニリン、 ジエナルアニリン、 ジメナルトルイジン、シエナルト ルイジン、シメナルキンリジン、ジエチルキンリジン、 ヨーメチルモルホリン、Hーエチルモルホリン、N-プロビルモルホリン、ヨーブチルモルホリン、ヨーノ チルビベリジン、Nーエチルヒベリジン、Nーアロビ ルヒベリジン、メーブナルヒベリジン、ナトウメナル エチレンシアミン、テトラエチルエチレンジアミン、 テトラメチルヒドラシン、ヒリジン、ピコリン、コリ シン、アルテヒドコリジン、キノリン、イソキノリン、 ヨーメチルカルパソール、 N. Hージメナルビベラジン、 トリエチレンジアミン、N-メチルビロール、1-メ チルヒラソール、トーメナルイミダゾール、ジメナル ホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセ

トフミド、ジエチルフセトフミド、ジメチルプロピオ ンフミド、ジエチルプロピオンア もド、まーホルモル セルホリン、ヨーアセチルモルホリン、ヨーホルミル ピベリジン、Hーアセチルピベリジン、スポージメチ ルベンズアミド、 曳 N- ジエチルベンズアミド、馬 H ージメチルトルフミド、R Hージエチルトルアミド、 N -メチルジアセトイミド、B -メチルサクシンイミ ド、Hーメチルマレイミド、Hーメチルフタロイミド、 N. N-ジメチルペンゼンスルホア モド、 N. N-ジメチル トルエンスルホアミド、ヘキサメチルホスホアミド、 ナトラメチルオキザミド、テトラメチルサクシンでも ド、テトフメナルグルタロフミド、テトフメナルアジ パミド、ヨーメチルピロリドン、ヨーエチルピロリド ン、テトラメチル展集、テトラメチルチオ原集、凡耳 - ジメチルカルパミン餃メチル、 H. H- ジメチルカル パミン酸エチル、トリメナルシアマレート、トリエチ ルシアヌレート、トリプロピルシアヌレート、トリア ルリルシアヌレート、トリブチルシアヌレート、トリ メチルイソシアヌレート、トリエチルイソシアヌレー ト、トリアロピルイソシアヌレート、トリアルリルイ ソシアヌレート、トリプチルイソシアヌレート、トリ アミルイソシアヌレート、トリへキシルイソシアヌレ ート、馬 H ージメチルバルピタール機、民 H ージエ テルバルピタール飯、パラパンロジメチル、パウパン 報ジエチル、パラパン何ジプチル、R, H ージメチルエ チレン芹梨、ジメチルシアナミド、S, H ージエチルエ チレン尺勢、ドーメチルアナロラクタム、オーメチル パレロラクタム、ドーメチルカブロラクタム、オーメ チルオキサゾリドンなどがある。なお、とれらの名が 中、エー、340-、160、0-、ニー、アー等のK 引はつけな かつなが、勿断とれらは全て含まれるものである。

八からの紹介している計算以子に水象似子が転会していたい病語の水配品を有化合物とは、終り板アルコール相、フェノーが他、バルピタール開始、プロギサンな、ヒドロギンのサンがは、シアンの類、シアメール創む、シアメリドを、ヒドロギンブリンが、どかもシオギシインドール舞などの無勤あるいは2種以上の作合物である。これらの中で代表的な化合を名を分す

特別 昭50-364 24 (3)

ハログノメチレン盖またはハロゲノメチル盖を含む 有権ハロゲン化合物とは、一般式(1)



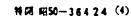
で表わされる化合物の単独あるいは 2 堪以上の灰合物 である。(I)式において C は炭海原子、 A 、 B は水紫原 子または脂肪族もしくは芳音族あるいはとれらの両者 を含む以化水常築または含穀延延化水業級であつて、 A、Bは同一でも別典でもよく、Bは水素原子、エは ハロゲン原子つまり、塩米原子、臭米原子、伏米原子 のいずれかである。⑴丈にかいて、A、B中にハログ ンは子が原子団難収要集として含まれている化合物、 つまりジハロゲノアルカン、ポリハロゲノアルカン、 ジハロゲノオレフイン、ヒス(クロルメチル)ペンゼ ン、ピス(クロルメチル)トルエン、ピス(クロルメ ナル)キリレン、ピス (クロルメナル) ナフタリン、 ジハロケノエーテル、ジハロゲノケトンなどでもつて も左支えなく、との物合には塩鉱原子、臭象原子、生 たは氏素原子の2種以上が一分子中に配在していても

と、エープチルアルコール、エーフミルアルコール、 オーメナルベンフモドコール、2,3ージメチルブタノ ールー2、トリフエニルカーピノール、ペーメチルジ エチルカービノール、ピナコール、リナロール、テル ピネオール、シルベテルビネオール、 1, 5-テルビン、 レーメンテンールーオール、ワーメンテンーリーオー ル、モーターメンタノール、フエノール、クレゾール、 **アルキル化フエノール、カテコール、ハイドロキノン、** レゾルシン、クロルフエノール、クロルメチル化フエ ノール、ジメナルアミノ化フェノール、アシル化フェ ノール、ナフトール、パルピタール版、エチルバルピ タール質、ジエチルパルピタール験、プロギサン、キ サンチン、ヒポキサンチン、房駅、ヒドロキシウラシ ル、シアン原、シアヌルト、シアヌル原モノアルギル、 シアヌル敵ジアルキル、シアヌル散モノアルカリ、シ アタル窓ジアルカリ、シアメリド、チオシアン節、チ オ 外アメルミ などがある。なおとれらの名称中、 0-、 B-、p-、α-、β-、1-毎の区別を付してないものもお るが、勿酌とれらは全て含まれるものである。

よい。とれらの中で代表的な化合物名を複繁化合物に ついて示すととにする。勿論これらの塩素化合物の塩 素原子のかわりに、あるいはその一部が臭素原子、氏 常原子になつても差支えない。

塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル、塩化プチ ル、塩化アミル、塩化ヘキシル、塩化オタナル、塩化 ノニル、塩化デシル、塩化ウンデシル、塩化ドデシル、 塩化トリデシル、塩化テトラデシル、塩化ペンタデシ ル、塩化ヘキサデシル、塩化ヘアメデシル、塩化オク タデシル、塩化ノナデシル、塩化アイコシル、塩化ヘ ナイコシル、塩化ドコシル、塩化トリコシル、塩化テ トラコシル、塩化ペンタコシル、塩化メナレン、二塩 化エタン、二塩化プロパン、二塩化プタン、二塩化ベ ンタン、二塩化ヘキサン、二塩化ヘブタン、二塩化オ クタン、二塩化ノナン、二塩化デカン、二塩化ウンデ カン、二塩化ドデカン、二塩化トリデカン、二塩化テ トラゲカン、二塩化ペンタデカン、二塩化ヘキサデカ ン、 三塩化エタン、三塩化プロパン、三塩化プタン、 三塩化ペンタン、三塩化ヘキサン、三塩化ヘブタン、 三塩化オクチン、三塩化ノナン、三塩化デカン、塩化 アリル、塩化クロチル、塩化シクロペンチル、塩化シ クロヘキシル、塩化ペンジル、塩化メチルペンジル、 塩化クロルペンジル、塩化メナルクロルペンジル、ク ロルメチルナフタリン、ピス(クロルメチル)ペンゼ ン、ビス(クロルメチル)クロルベンゼン、ビス(ク ロルメチル) トルエン、ビス (クロルメチル) エチル ペンゼン、ビス(クロルメチル)ナフタリン、クロル メチルフエノール、ビス(クロルメチル)フエノール、 クロルメナルアニゾール、ピス (クロルメナル) アニ ゾール、ビス(クロルエチル)エーテル、ビス(クロ ルプロピル)エーテル、ピス(クロルブチル)エーテ ル、ポリエチレングリコールのジクロリド、ヒス(ク ロルエチル)フセタール、ゼス(クロルエチル)本戸 エール、ピス(クロルブロピル)ホルマール、ピス(ク ロルプロピル)アセタール、ビス(クロルブチル)ホ ルマール、ビス (クロルブチル) アセタール、グリセ リンジクロルヒドリン、グリセリンジクロルヒドリン エーテル、グリセリンモノクロルヒドリンエーテル、

•



ネオペンチルタロリド、dリオールエーテルの塩業化 他、石油果炭化水常在塩素化物、パラフィンリツクス 鬼鬼化物、低分子魚オレフィン直合推塩業化物、コー ルメールナフサ塩製化物、フエノールエチシンオキシ ド耐加物の塩素化物、アルコールエチレンオキシド財 加加の複葉化物、フエノールプロピレンオキャド財化 物の複葉化物、アルコールプロピレンオキシド財加物 の複雑化物、プロパルギルクロリド、 14- シクロルブ テンース、 14ージクロルブチンース、エチレンクロル ヒドリンセノアルキルエーテル、プロビレンタロルと ドリンセノアルキルエーテル、ブチレンクロルヒドリ シモノアルキルエーテル、塩素化アセトン、塩業化メ チルエチルケトン、塩率化タエチルケトン、塩業化ア セトフエノン、塩米化プロピオフエノン、クロルメチ ル化ピフエニル、クロルメナル化ジフエニルエーテル、 クロルメナル化ピフエニルエーテル、ピスフエノール Aエチレンオキシド附加物の複葉化物、ビスフエノー ルA遺元物の塩業化物、ピスフエノールA進元物エチ レンオキシド附加谷の塩素化物、スポキシ化合物の塩

無化物、複数化テルベン、塩氧化脂肪酸エステル等の ごとく信性水素原子(新1級アルコール、新1級アル コールの水酸基の水素のごとくイソシアン酸エステル と反応する水素原子)を含まないもの、および酸塩化 なのごとくカルボニル基化重新塩素原子が配合してい るもの以外の有機ハロゲン化合物が本発明化適用でき るものである。なおとれらの名称中ロー、***の一、1**の一、 っ一、エー、ロー、ルー等の区別はつけまかつたが、勿論と れらは全て含まれるものである。

本発明の基本となる反応はつぎの(2)式のごとくでもる。

$$\frac{A}{b} \cdot C = \frac{1}{a} + M \cdot N \cdot CO \rightarrow \frac{A}{b} \cdot C = \frac{1}{b} \cdot CO + M \cdot CO \rightarrow \frac{1}{b} \cdot CO$$

(小式において MoTCO はシアン酸塩を表わし、反応生成 をの左傾はイソシアン数エステルを、右側はハロゲン 化物をあらわす。

との(4)式化示される反応は、有機ハログン化合物とシアン飲場との求談的無神反応であり、形式的化はハログン原子1個化対しシアン競場1モルが必要であるが

通常シアン酸塩の使用量は1モル以上が必要であり、 ボリハロゲン化合物を運料とする場合にはそれに応じ た号のシアン競塩が必要であることはいりまでもない。 シアン所権とは、シアン領ナトリウム、シアン競リチ カム、シアンペアンモニカム、シアン熱カリカム、ジ アン師カルシウム、シアン酢パリウム、シアン師スト ロンチウム、シアン解マグネシウム、シアン財亜鉛、 シアン領側、シアン酢製、シアン酢水銀、シアン酢カ ドミウム、シアン駅鉛等の単独あるいは2歳以上の形 合句を指し、工芸的に言数なものはシアン神ナトリウ ム、シアン顔カリウム、シアン飲力ルシウム、シアン 使パリウムである。とれらのシアン酸塩は、純度のよ い鉄裏用品位のものでも、純皮がヤン長い工業用品位 のものでも伊角できるが、本発明においてとくに有利 K用いられるものは純度が70 4以上とくK好ましく は40 乗以上のもので、出来るだけ水分、発力、アン モニア母を含んでいないものが迂ましい。シアン棟ナ トリウム、シアン酸カリウムに含まれている不純物は、 **あくの場合、炭酸ナトリウム、炭脂カリウムであり。**

これらの混在は二三の工夫を行なりことにより本発制の方法に特に害を及ぼさないものである。すなわち、 炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等はシアン動アルカ の精製によつて除去することもできるし、またシア・ 縦アルカリの使用にあたつて可格性のアルカリ土織。 城場とかシアン酸アルカリ土織金属を若干加共存さって使用させるとか、飲あるいは針などの真金属に合っ を少量機加するとかの工夫により不純新の反応に及って悪影動を可及的に防除することができる。

は無原子に水繁原子が結合していない構造のアミ 基合有化合物は(2)式の反応を促進する環境反応機構 たは監接反応根係として非常に対切なものであるが 一方とれば強々の副反応たとえば有機ハロゲン化合 の分解、反応によつて生成したイソシアン酸エステ の事合等をも促進する化合物であり、不発明者らは れらの欠点を解決するため強々研究を行なつた起来 進化水酸基の結合している皮無原子に水等原子が起 していない構造の水解基含有化合物を上配アミノ基 有化合物と共存させることによつて、本発明の目記



特用 昭50-36424 (5)

「る反応を、副反応を抑制しつ」円滑に進行せしめり 5 ととを知つたのである。本発明の方法に譲する宇理 の説明を簡明ならしめることは現在の化学的知識の水 をよりして対象ではあるが、本発明者らは多数の実験 こよつて本発明の方法のすぐれていることを見明し、 でだ河人もなし研なかつた成功を奪めたのである。

不完明にいうアミノ基合有化台物と水類基合有化合 つとの共存させる形合は、アミノ基含有化合物 1 セル に対しか取益含有化合物 21 ~ 1 モルの動物であり、 これらの胸者が互にな合していても産合し合わなくでも多文をがなく、 またそれらを反応来中に共存させる 万ほは武者を同時に加えてもよいし、いずれか一方を 先に加え多方を役で加えてもよい。 このようにして 行られるアミノ基含有化合物と水原基含 有化合物との混合物は、通常有限ハロゲン化合物の 21 ~ 10 倍重量使用される。

地称方法の一端を示せば反志容器内に上記度合物の 所定象ならびにシアン関準の必要値を入れておき、これを所定の品度大とえば50~260Cとくに好せしく ft 76 ~ 176 C 化加熱して機拌しつ 5 有板ハロゲン化 合物を表加するが如きである。もつとも上配配合な、 シアント復、有地ハロゲン化合物の加える観序は同時 でもよく、いずれかゞ脳彼して加えられてもよい。本 発明の反応は、外籍上不均一茶の反応で、維供相反応、 だ状柏反応あるいはペースト状相反応のいずれかのだ **駐をとり、反応温度は 50 ~ 266 ℃、反応時間は**函分 方式であれば 01 ~ 10 時間の程度でもり、反応終了な 申すれば反応復合体を冷却して、まず不断解成分を展 去するか、イソシアン似エステルを構築するか、アミ ノ基含有化合物あるいは水砂装含有化合物もしくはこ れらの両者を回収するが無めいずれかの方法を心役し て行ない、目的とするイソシアン战エステルを対集的 化収得するようにする。イソシアン選エステルは水化 対して親戚で景楽精導体を容易化形成するので、合成 反応果ならびにこれの分離、筋動薬作中は可及的に吸 存したいようで分支配波が延迟でおり、またな性も多 るのでとれど複雑しないより注注すべきである。

太急病の方法は、このようを注意さえずれば特別を



本発明の方法の特長の一つは、直知的にイソシアン 観エステルを取得するのが目的でない場合、つまり、 置機関策、環境ウレタン、資準チオウレタン、イソシ アヌル動エステルを复義的に針収率で体たい場合には、 水、アミン、アルコール、メルカアタン、も合領ほあるいはその目的に適つた成分を、反応混合物もしくは 反応混合物から一能不要成分を収録いた存合物あるい は無数イソシアン液エステルに圧えて二次的な反応を 光分行なわせたのち、目的とするお品に応じた分離、 類数法を行ない各種の有用な数品を収得するためにも き利に応用される。とのように、本発明の適用歌節は 点のて広く、これまで合成が容易でなかつた各種の化 うなの影響工程の中に不完明の方法を超み入れるとと ができる。

本売りからね、上記した本発的の方法に関し多数に 実計を行ない、4発的の優秀性を助らかにしたのであ さが、さらに本発明の技術的内部を解記するため、多 をの映版中より代表的な数例を活出して次に実施例 として外すことにする。したがつて、本希明の方法は 単に以下に示された実歴内のみに限定して解釈される べきではなく、4発明の趣旨と無種と手電配せざる限 り仕載にその実施監督を賢進して集禁しりることは当 なである。





実施例 し

ジメナルホルムアミド900 g、 ビリジン79 g、フェノール94 g、既度90 mのシアン酸カリウム 81 g、純度90 mのシアン酸カリウム 81 g、純度90 mのシアン酸ナトリウム 45 gを、160 で K加州して増汗しながら単化メナル 190 g をガス な にして 3 mm を楽して吹き込んだ。 この間に発生するカスを冷却、後化し、再減倒したところイソンアン 1メナル (op40 C) 97 g (収率的85 m)をえた。

との反応化かいて製化メチルのかわりに現化メチル、 伏化メチルをそれぞれ用いて、同じように設作したと とろイソシアンペメチルの収率はそれぞれ 82 €、75 多でもつた。

吳嘉妍 2

実施例 1 において、ジメチルボルムフミドのかわり にエーメデルピロリドンを用いて実無例 1 と同様化実施したととろイソシアン領メチルが約 90 多の収率で えられた。この反応において、フエノールを協加しな いで反応を行なつたととろ約 90 多の収率でイソシア ヌル毎トリメナルが拝られた。

25

実施例 5

実施例 4 において、塩化ーロードデシルのかわりに ヤシ油または螺細から合成された塩化アルキル混合物 を用いて同じよりに反応させたのち磨却して、反応能 合物より無機塩を増別し、その増析に大量のペンジル フミンを加えてイソシアン竣エステルを相当する N ー アルキルー N ーペンジル 具体になす。 この反応物を水 中に投入し、 た知して折出する語表を含む疾孔色の半 間体状物を振動し、 乾燥後 N ー アルキルー N ーペンジ ル R 本の収量を求め、 これからイソシアン横アルキル の収集を計算したところ、 この収率は限料たる塩化ア ルキルに対し88 ~ 95%であることが最められた。

吳廉例 4

ジェチルボルムアミドまたはジメチルアセトアミド 506g、シアメル湖セノブチル 56g、奥化 80コープチ ル137g、純度 95gのシアンロテトショム、奥化カル シウム 5 g の配合物を、優珠しつと 156C で 56 分削反 応させたのち四形ヤを中別し、増取を基別したところ 当出租度 115 ~ 126 でイソシアン解 800 ープチル 84

尖英俩 3

テトラメチル映像 160 g、トリアルリルイソシアメレート 100 g、tーアミルアルコール 166 g、転度 90 gのシアン射ナトリウム 85 g、塩化カルシウム 2 gの足合物を、160 ~ 186 でに加熱して連择しながら、これに具化アルリル 121 gを 2 時間を要して着下し、この間に留出する医療点生皮物を冷却構築してこれを再減留したところイソシアン酸アルリル (bp. 82) 65 gをえた。

安許例 4

Rーメチルパレロラクタム 82 3、 まーメチルジアセチルイミド 959、 テトラメチルヒドラジン 509、 シアメル版 869、 純皮 90%のシアン酸リチウム 709、 純皮 90%のシアン酸鉛 10 9 の社会無に強化 - ロードデシル 2659 を加え、はけしい機準下にかいて 150C で 2 時間反応させたのち冷却して不耐熱物を増別し、増設を分留したととろイソンアン酸 - ロードデンル (bp. 116C 5mell) 1709 をえた。

タぞえた。

尖尾俩 7.

トリエチルフミン100g、ジメチルアニリン10g、
ナトフメチルエチレンシアミン50g、アルビネオール
100g、ロークロルフエノール100g、純度196のシ
アン設カリウム100g、純度1006のシアン競鍋10分の
及合物を、100~110℃に加熱して神祥しつと塩化ア
ルリル 80gを2時間を要して設加し、との間に留出す
る低沸点留分を集めて再留したところイソシアン酸ア
ルリル (bp,82℃)70gをえた。

安定元 8

ドーメチルモルホリン100g、ドーアセチルモルホリン100g、ド、ドーシメチルペンゼンスルホンアミド
50g、シアヌル欧150g、純度85分のシアン助ナトリウム100gを、1000に加熱して槽井しつト集化シクロヘキシル145gを2時間を楽して加えたのち、反応信合物を実圧になして供應点動力を構動し、これを再発したところイソシアン敵シクロヘキシル(tp. 150℃/1522

111まをえた。との反応で臭化シクロヘキシルのかわ りに氏化シクロペンナル 1963 を用いたところイソシ アン駅シタロペンナル (bg. 185G/12mmRf)878 をえた。

兴苦例 1

リメナルホルムアミド 2763、新皮 926のシアン整ナトリウム 908、塩化亜鉛 5 8、モーブタノール 508、炭 製 10 8、塩化ペンジル 1308 の混合物を、110℃に 18 時間微とうしつ 5 保つたのち、冷知し、これにペンゼン 2008 を加えて一夜放體した。折出した射晶性沈安を増別し、神液を脂片とで液圧濃漉してペンゼン、モーブタノール、ジメチルホルムアミドを留去したところ混色液状 知が残留した。これをさらに減圧分留したところ個出租度 160 ~ 165℃でイソシアン酸ペンジル 115 3 がえられた。

¥;¥# # 10.

3 -メチルフチロック上生たはドーメチルバレロラクタム 260g、N-ホルミルピペリジンまたはヨーアセチルピペリジン 260g、ハイドロキノン 20g、パル

特別 昭50-364 24 ①

ピタール酸かり、親皮 *84のシアン酸的 \$800 の度合物を、148~140℃に加熱して複拌しつからればβークロルエチル、エチルエーテル 1365 を 2 時間を娶して添加後、名知し、リグロイン \$00mlを充えて一夜放置した。次いで、これから無疑程を 4 別したのち、増散を高却しつかられに無水塩化水準ガスを認和させ、物料放散したのちリグロイン省を分離し、さらに塩化水準飽和液層を新しいリグロイン 250 配 で抽出し、この抽出液を先のリグロイン分取液と合して薬留した。名加温皮 30℃/15mm以 で、βーイソシアナトエチル、エチルエーテル 1089 がえられた。

突起例 11

ジメナルホルムアミド 3003、セーブタノール 1003、フェノール 103、純皮 986 Oンアン使ナトリウム 150 g、ロー、ロー、ローの混合キシリレンジクロリド 1759 O 応合めを、通作しつ x 130C で 1 時間をつたのち所知し、トルエン 300ml を加えて一度放置した。配合物を超過して抗解をのぞき、環ルを試出機能してモーブタノール、トルエン、ジメチルホルムアミド、フエノ

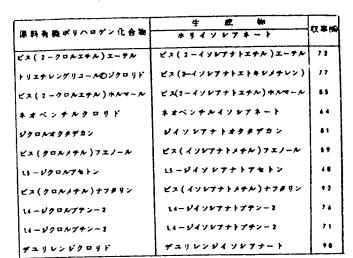
ールを除去したところ過色の粘稠な液体をえた。これをさらに減圧蒸留したところの-、B-、p-の混合キャ リレンジイソレアネート1459がえられた。

火集休 12

次表に示すべ、Wージハロケノアルカン Q5 モル、範 度 85号のシアン解リチウム 75g、 シメチルホルムアミ ド 260回程、 モーアミルアルコール 50EE、 シアヌル解 またはシアメリド 5 g の配合部を、 5 件 しつ b 130C だい ~ 26 時間のつたのち附知して反応存合制を 4週 し、不知解政分を解表した實施を格知しつ b 展示年化 水電ガスを関和させたのちシクロヘキャンで混合物を 相出し、シクロヘキャン抽出力を再回してシクロヘキャンを回収被高飛点物を分配したととろ人共長示すよ うた齢級をたた。

原料	生 皮 🖦		
ペカージトロケノアルカン	ペルージイソシアナトアルカン	美女(C/iem) 野	农事场
ロージタロルプロパン	はージイソシアナトプロバン	86~67	12
ロージクロルブタン	14ーダイソシアナトブタン	110~112	7.5
ロ ージクコルベンタン	は-ジイソンアナトベンタン	124~125	7.
ロージテロルヘキサン	14 ージイソシアナトヘキサン	151~132	6.2

突施病 12



尖连的 13

ジェナルプロビルフミンおり、坎化メチレン17り、 純度 98号のシアンロカルシウムほり、トリフェニルカ ーヒノール13をガラス対象化入れ、144代の畑州山 で成とりしつ 5 5 6 分間加熱したのち落却し、熱客し、 てメナレンノイソンフォートの分析を行なつたととろ 特別 駅50-36424 ® 415の収率であることが延わられた。

快路师 14

タトラメナルアンパミド知り、ジメナルシアナミト ドラ、セーアミルアルコール10多、純度 92季のシアン 熱カドミウム10多、観度 95番のシアン砂水源10多、三 塩化オクタン(復合物)ままをガラス耐智に入れ、1. でで面とうしつト加分階級つたのち増却し、静耐して 反応度合物中のトリ(イソシアナト)オクタン(混合物)の収率をイソシアネート基の分析より求めたとと ろ86番であつた。

矢跨的 15

N.Nージメテルカルバミン飯エテル加多、沃化エチル15分。 ロープタノールをき、塩化マグネシウム 0.5分かよび純及94号のシアン酸マグネシウム 10分をガラフ 対音化入れ、40 Cでほどうしつ> 1 時間代つかのち 行知し、絶対して反応及合知を分析したところイソシアン第二アスの数学は49号であった。

吳萬例 14



N-メチルピロリドン 250 g、シアヌル版 50 g、 純度 98 当のシアン酸パリウムーシアン御ストロンチ ウム与量度合物 300 g、 14 ーシクロルヘキサン 155 g、伏化カリウム 1 g の混合物を、 埋拝しつ k 136 ~ 146 C K 5 時間保つたのち附却し、 反応混合物に n ー ヘキサン 500mt を加えて一夜放置砂煤速し、 単版を転 切して 125 ~ 155 C / 14 zzBj の留分を製めたところ 14 - ジイソシアナトヘキサン 159 g をえた。

沙发风 12

米蒸伤 18.

ーメチルジンクロヘキシルアミン15ま、p ーメンテンー4 ーオールまま、異化アルリル12ま、純度 **18 のシアン酸パリウム12まをガラス財智中に入れ、 80 でで 15 時間侵つたのも所知し、智力して資産をHと同じようにして1 ーアルリルー 5 ーペンジル異常となしてイソンアン即アルリルの収率を京めたところ、 **4 まであつた。

突進物 11

ビリシン15ま、ホービコリン5ま、ロークレゾール 5ま、泉化アルリル12ま、斑波 98 多のシアン助ナト リウムですをガラス刺猬化入れ、168 でで 40 分間欠 応させたのち年極的ほとっじょうにしてイソシアンか アメリルの収率を水めたところ、91 まであつた。

米准例 20.

シメチルホルムアミド256 ま、モーアミルアルコール 266 ま、純皮 84 ものシアン転ナトリウム 86 ま、塩 化ペリウム 8 まの合物を 146 CK似ちたがら、この



₩₩ 四50-36424 (9)

混合物の中にガス化した塩化アルリル74 まを1 時間 《船内香蕉の日飯 を映して吹き込み、一方朱反応の塩化アルリルとイソ シアン師アルリルの復合物をガスとして議集し冷却し て私化させた。との私化物中には著量のイソシアン競 アルリルが含まれており、化学分析によつてイソンプ ン使トリアルリルの収率を求めたところ 87 多でもつ t.

(1) 釉 梅 勘 本 1 🦮

() 也是一个一个一个 1764

4. 前配以外の発明者

##71 レ 別(##77 大学 71社 - 180年) (・ イングラン) 京都市上京区中立大通り岩町四人る第丁町 471 著地

智斯 スカイハイソ 112

ス 文

以 上

林群出集人

网团法人 生颠開崇科学新观角

-- 151 --